

明 細 書

成形用積層シート

技術分野

本発明は、成形用積層シート及びその製造方法に関する。

背景技術

一般に着色された樹脂成形部材を製造する場合、樹脂自体に顔料を練り込み、着色して射出成形等する方法(着色法)のほか、成形した後、スプレー塗装等を施す方法(塗装法)がある。特に鏡面状金属光沢の意匠性を要求される場合は、顔料の練り込みが困難であること、顔料流れ跡が目立ちやすいことなどの理由で、着色法より塗装法が採用されることが多い。塗装法の場合、塗膜を焼付け、架橋させれば、表面保護の効果も期待できる。しかしながら、現在の塗料は揮発性有機溶剤を用いるものが主流である。このため、揮発性有機溶剤の排出に対する作業環境保護、外部環境保護の観点から、水系塗料あるいは粉体塗料を使用する等の無溶剤化が図られているが、鏡面状金属光沢の意匠性の表現は現状では困難である。一方、塗料を使用する代りに成形性支持樹脂層を積層した着色シートを、射出成形時に一体化して成形する方法が紹介されている。この方法によれば、鏡面状金属光沢の意匠性を有する樹脂成形部材を無溶剤で製造することが可能である。

鏡面状金属光沢の意匠性を有するシートとしては、アルミ蒸着したポリエチレンテレフタレートフィルムやポリプロピレンフィルム等をドライラミネートした積層シートが知られている。また、鱗片状でかつ表面が平滑なアルミニウム粒子を含有するアクリレート系エマルジョンを有する塗料の硬化皮膜から成る層を有する積層シートが記載されている(例えば特開平5-111991号公報参照)。

しかしながら、これらのシートは平面として鏡面状金属光沢の意匠性を有しているものの、蒸着面の延伸性が十分でない。そのため、真空成形またはインモールド成形等の成形加工を施した場合に、割れや光沢のムラを生ずる等、鏡面状金属光沢の意匠性の保持が不十分であった。

また、金属薄膜細片を結着樹脂ワニス中に分散したインキの硬化皮膜を有する積層シートを用いることが提案されている（例えば特開2002-46230号公報参照）。この方法によれば、延伸性を改善することができるが、アルミ蒸着フィルムなどに比べて光沢が劣る上、真空成形の際にさらに光沢が低下し、光沢ムラをおこす欠点があった。

本発明の課題は、良好な鏡面状金属光沢を有し、成形時に必要な延伸性を有し、かつ成形しても光沢の低下が少なく、良好な鏡面状金属光沢の意匠性を保つことのできる成形用積層シートを提供することにある。

発明の開示

上記の課題を解決するために、検討の結果、透明又は半透明の熱可塑性アクリル系樹脂フィルム層と鏡面状金属光沢を有する装飾層の間に、半硬化状態の硬化性樹脂で構成される中間層を設けることにより、上記課題を解決し本発明に至った。

すなわち、本発明の第一の態様は、透明及び半透明のどちらかである熱可塑性アクリル系樹脂フィルム層、水酸基含有アクリル系樹脂とポリイソシアネート化合物を含有する硬化性樹脂の半硬化状態の硬化物で構成される中間層及び、金属薄膜細片と結着樹脂を含有し鏡面状金属光沢を有する装飾層がこの順に積層された成形用積層シートである。

本発明の第二の態様は、透明及び半透明のどちらかである熱可塑性アクリル系樹脂フィルム上に水酸基含有アクリル系樹脂とポリイソシアネート化合物を含有する硬化性樹脂を塗工する第1工程と、第1工程で得られる塗工膜を50℃以下の温度で半硬化させることにより半硬化状態の中間層を形成する第2工程と、第2工程で得られる半硬化状態の中間層の上に金属薄膜細片と結着樹脂を含有する

3

グラビアインキを印刷して鏡面状金属光沢を有する装飾層を形成する第3工程とを有することを特徴とする成形用積層シートの製造方法である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の成形用積層シートの一例を示す概略断面図である。

図2は、図1の積層シートに、更に接着剤層及び支持基材層が設けられている例を示す、概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な例について説明するが、本発明は以下の各例等に限定されるものではない。例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

本発明は、鏡面状金属光沢の意匠性を有する成形用積層シート、特に自動車関連部材、建材部材、家電品等に有用な成形用積層シートに関する。

本発明が提供するものは、図1に示されるように、透明又は半透明の熱可塑性アクリル系樹脂フィルム層1、水酸基含有アクリル系樹脂とポリイソシアネート化合物を含有する硬化性樹脂の半硬化物で構成される中間層2及び、金属薄膜細片と結着樹脂を含有し鏡面状金属光沢を有する装飾層3、がこの順に積層された成形用積層シート4、及びその製造方法である。以下にその実施の形態について説明する。

(アクリル系樹脂フィルム層)

本発明の成形用積層シートに用いる透明又は半透明の熱可塑性アクリル系樹脂フィルムは、成形体の表層を形成するフィルムであって、一体成形可能性、耐候性の点で優れるアクリル系樹脂フィルムである。真空成形等の熱による成形工程を行うため、アクリル系樹脂フィルムは、軟化点が60～300℃の範囲、好ましくは70～220℃、より好ましくは80～190℃、である単層又は多層フィルムであることが好ましい。フィルムは着色剤を含有していても良い。

前記フィルム層の膜厚は必要に応じて適宜選択できる。一例をあげれば、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $70 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度であつても良い。

(中間層)

本発明の成形用積層シートは一体成形の容易性、表面硬度、耐候性の観点から表層に透明又は半透明の熱可塑性アクリル系樹脂フィルムを用いている。このために、装飾層を形成する高輝性インキを直接印刷又は直接塗工した場合、高輝性インキに含有される有機溶剤によって侵食されやすい。前記アクリル系樹脂フィルムと装飾層との界面が侵食により平滑性を失うと、装飾層を形成する金属薄膜細片の配向が印刷面又は塗工面に平行でなくなり、鏡面状金属光沢が損なわれやすい。中間層は、装飾層を形成するために使用する高輝性インキに含まれる溶剤から、アクリル系樹脂フィルム界面を保護し、装飾層との界面を平滑に保つことを目的として使用されている。中間層は、アクリル系樹脂フィルム面の微小な凹凸を埋めるとともに、アクリル系樹脂との密着性を増し、且つ、装飾層との界面の平滑性を向上させることができる。中間層を形成する組成物に含有される溶剤は、アクリル系樹脂フィルムの界面を侵食するものの中間層自体が平滑な表面を形成するので問題はない。本発明の成形用積層シートに用いる中間層は、半硬化状態の硬化性樹脂で構成される。該中間層は、装飾層を形成するために使用する高輝性インキに含まれる溶剤に対する耐溶剤性を向上させることができ、かつ中間層は耐熱性を有し、その耐熱性により熱成形時に、該中間層自体はもとより、成形用積層シートにも割れを生じさせない耐割れ性を有する、実質的に透明な皮膜を形成する樹脂層である。本発明に於いて、半硬化状態とは、前記半硬化状態の硬化物が、残存する未反応の水酸基及びイソシアネート基を含有することを意味し、前記した水酸基含有アクリル系樹脂中の水酸基とイソシアネート化合物中のイソシアネート基との反応に於けるイソシアネート基の反応率が $50 \sim 80\%$ 、好ましくは $60 \sim 80\%$ 、より好ましくは $60 \sim 75\%$ 、の状態を意味する。反応率は赤外線分光光度計で測定することができる。

本発明の成形用積層シートの中間層に用いる半硬化状態の硬化性樹脂には、架橋反応の調整の容易さ、耐候性、透明又は半透明の熱可塑性アクリル系樹脂フィルムとの接着性などの点から、水酸基含有アクリル系樹脂とポリイソシアネート

化合物を含有する硬化性樹脂が選ばれる。

さらに詳しくは、水酸基含有アクリル系樹脂が、水酸基価が10～100、より好ましくは40～100、重量平均分子量（ポリスチレン換算の値）が10,000～200,000、且つガラス転移温度（ T_g ）が70～120℃、より好ましくは75～115℃、である水酸基含有アクリル系樹脂であることが好ましい。

水酸基価を10以上とすることにより、架橋ポリマーの架橋密度が充分なものとなり、硬度、耐酸性が良好となる傾向があり、水酸基価を100以下とすることにより三次元成形性が良好となる傾向にある。この水酸基価の、特に好ましい範囲は30～100の範囲である。

重量平均分子量を10,000以上とすることにより、中間層の耐溶剤性が良好となる傾向にあり、重量平均分子量が200,000を越えると、レベリング性が低下し、装飾層の光沢が低下する。この重量平均分子量は、より好ましくは20,000～100,000の範囲である。

また水酸基含有アクリル系樹脂の fox の式によって導かれるガラス転移温度（以下、 T_g と略記）は70～120℃であることが好ましい。 T_g を70℃以上とすることによって、三次元成形性が良好である傾向にある。

前記した水酸基含有アクリル系樹脂を調製するには、公知慣用の方法を利用することができる。それらのうちでも特に代表的なもののみを例示すれば、水酸基を有するアクリル系単量体を主にして、更に必要に応じて選択された前記アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体とを、共重合せしめる方法などを利用することができる。

前記した方法に従って、本発明に使用されるアクリル系樹脂を調製する際に必要に応じて使用される、水酸基を有するアクリル系単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル等の、アクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル；ポリエチレングリ

コール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸等の不飽和カルボン酸とのモノエステル；ヒドロキシエチルビニルエーテルのようなヒドロシアルキルビニルエーテル類；アリルアルコール； α ， β -不飽和カルボン酸と α -オレフィンエポキシドのようなモノエポキシ化合物との付加物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオールとアクリル酸2-ヒドロキシエチル又はメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等の水酸基含有不飽和モノマーとのモノエーテル；アクリル酸グリシジル又はメタクリル酸グリシジルと酢酸、プロピオン酸、p-tert-ブチル安息香酸、脂肪酸のような一塩基酸との付加物；上記の水酸基含有モノマーとラクトン類（例えば ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等）との付加物等、を挙げることができる。

また、これらと共重合可能な他の単量体としては、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸（n-、iso-もしくはtert-）ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル等の、アクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～22のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等の、アクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノアルキルアクリルエステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等のアクリルアミド系単量体；アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、メサコン酸及びこれらの酸無水物やハーフエステル化物などの不飽和ジカルボン酸もしくはその変性物などのカルボキシル基含有単

量体；無水マレイン酸や無水イタコン酸のような酸無水基含有不飽和化合物とエチレングリコール、1，6－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類とのモノエステル化物又はジエステル化物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体；スチレン、 α －メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物；そのほか、エチレン、プロピレン、1－ブチレン、2－ブチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル等、が挙げられる。

以上に挙げられたような種々の単量体を用いて、水酸基含有アクリル系樹脂を調製するには、溶液重合法、非水分散重合法又は塊状重合法などのような、公知慣用の種々の重合法を利用し適用することができる。それらのうちでも、特に、有機溶剤中でのラジカル重合法、つまり、溶液ラジカル重合法によるのが最も簡便であるので推奨される。

その製造方法としては、例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、イソブタノール、*n*－ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルアミルケトン等のケトン類、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のエーテル類、等の有機溶剤中で、*N*，*N*－アゾビスジイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物等のラジカル重合開始剤、*n*－ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤等を用いて、前述のモノマー成分を、反応温度約60～160℃で、約1～30時間反応させる。

本発明の成形用積層シートに用いる、半硬化状態の硬化性樹脂で構成される中間層を形成するために用いるポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を平均2個以上有し、且つ数平均分子量（ポリスチレン換算の値）が10,000以下のものであることが好ましい。より好ましくは、150以上であって5,000以下、特に好ましくは2,000以下である。なお本発明においては、1分子中にイソシアネート基を平均2個以上有するとは、用いるポリイソシアネート化合物として、1分子中に3つ以上のイソシアネート基を含有する、いわゆる3価以上のイソシアネート化合物を必須のイソシアネート化合物成分として含むことを意味する。

これら3価以上のイソシアネート化合物の具体的化合物としては、2-イソシアナトエチルー2, 6-ジイソシアナトカプロエート、1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、2, 4, 6-トリイソシアナトシクロヘプタン、1, 2, 5-トリイソシアナトシクロオクタン等の脂肪族トリイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトナフタレン等の芳香族トリイソシアネート; ジイソシアネート類を環化三量化せしめて得られる、いわゆるイソシアヌレート環構造を有するポリイソシアネート類が挙げられる。ポリイソシアネート化合物としては、これら3価以上の有機ポリイソシアネート化合物に、2価のイソシアネート化合物類、即ち、ジイソシアネート類を併用することが好ましい。

これらのジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類; 水素添加キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-ビスイソシアナートメチルシクロヘキサン、2-メチルー1, 3-ジイソシアナートシクロヘキサン、2-メチルー1, 5-ジイソシアナートシクロヘキサン、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート等の環状脂肪族ジイソシアネート類; トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートキシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルー*m*-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類が挙げられる。

更に、3価以上のポリイソシアネート化合物は、以下のものとも併用することもできる。例えば、3価以上のポリイソシアネート化合物は、2価以上のポリイソシアネートの2量体もしくは3量体; これらの2価又は3価以上のポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等とをイソシアネート基過剰の条件で反応させてなる付加物等; 遊離のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物の遊離のイソシアネート基をフェノール類、オキシム

類、ラクタム類、アルコール類、メルカプタン類などのブロック剤で封鎖したブロックポリイソシアネート；遊離のイソシアネート基を有するポリイソシアネート類と、水とを反応せしめて得られる、ビウレット構造を有するポリイソシアネート類；2-イソシアナートエチル（メタ）アクリレート、3-イソプロペニル- α ， α -ジメチルベンジルイソシアネートもしくは（メタ）アクリロイルイソシアネートの如き、イソシアネート基を有するビニル単量体の単独重合体、又はこれらのイソシアネート基含有ビニル単量体を、これらと共重合可能な（メタ）アクリル系、ビニルエステル系、ビニルエーテル系、芳香族ビニル系もしくはフルオロオレフィン系ビニル単量体類等と共重合せしめて得られる、それぞれ、イソシアネート基含有の、アクリル系共重合体、ビニルエステル系共重合体又はフルオロオレフィン系共重合体等のような、種々のビニル系共重合体類等、とも併用することができる。

本発明の成形用積層シートに用いる、半硬化状態の硬化性樹脂で構成される中間層を形成するために用いる、水酸基含有アクリル系樹脂とポリイソシアネート化合物との配合比としては、水酸基含有アクリル系樹脂中の水酸基1当量当たり、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基が0.1～1.0当量の範囲が、各種性能のバランスから好ましい。より好ましくは0.1～0.6当量の範囲である。またこの中間層は、厚みが0.1～10 μm であることが好ましく、より好ましくは、0.5～5 μm である。

前記した水酸基含有アクリル系樹脂とポリイソシアネート化合物を含有する硬化性樹脂を反応硬化させる場合に必要に応じて、硬化触媒を添加することができる。前記硬化触媒として特に代表的なものを例示すれば、N-メチルモルフォリン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5 (DBN)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO)、トリ-n-ブチルアミンもしくはジメチルベンジルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、1,4-ジエチルイミダゾール、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラ

ン、3-（N-フェニル）アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシランの如き各種のアミン化合物類；テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリメチル（2-ヒドロキシルプロピル）アンモニウム塩、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、テトラキス（ヒドロキシルメチル）アンモニウム塩、ジラウリルジメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、o-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウム塩の如き、各種の4級アンモニウム塩類であって、且つ、代表的な対アニオンとしてのクロライド、ブロマイド、カルボキシレート、ハイドロオキサイド等を有する、いわゆる4級アンモニウム塩類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫アセテート、ジオクチル酸鉛、ナフテン酸コバルトの如き、各種の有機金属化合物等がある。更に、中間層は、意匠性を付与するために着色剤を含有しても良い。

中間層に用いられる着色剤としては、顔料が好ましく用いられる。用いられる顔料としては特に限定されず、着色顔料、メタリック顔料、干渉色顔料、蛍光顔料、体質顔料等、公知の顔料を使用することができる。着色顔料としては、例えば、キナクリドンレッド等のキナクリドン系、ピグメントレッド等のアゾ系、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系、ペリレンレッド等のペリレン系等の有機顔料；酸化チタン、カーボンプラック等の無機顔料が挙げられる。メタリック顔料としては、例えば、アルミニウム粉、ニッケル粉、銅粉、真鍮粉、クロム粉等が挙げられる。

干渉色顔料としては、真珠光沢状のパールマイカ粉、真珠光沢状の着色パールマイカ粉等を挙げられる。蛍光顔料としては、ベイシックイエロー、ローダミンB等の蛍光染料をメラミン樹脂等に固溶させた合成樹脂固溶体タイプが挙げられる。体質顔料としては、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の無機顔料が挙げることができる。顔料は、直に添加することも、カラーコンパウンドやコンセントレートッドマスターバッチ、粉末状着色剤、顆粒状着色剤、液状着色剤等のプラスチック用着色剤として添加することもできる。

なお顔料は一種のみを用いてもよく、二種以上を用いてもよい。

本発明の成形用積層シートに用いる中間層には、更に必要に応じて、延伸時の割れを起こりにくくする目的で、最終的に得られる物性に影響しない範囲で、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下、EVAと略す）、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、アイオノマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（以下、ABSと略す）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂、ポリアセタール、ポリエステル、変性ポリフェニレンエーテル、アルキド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等の、各種熱可塑性樹脂を配合しても構わない。

本発明の成形用積層シートは、中間層と、金属薄膜細片及び結着樹脂を含有し鏡面状金属光沢を有する装飾層とが隣接することにより、成形後も良好な鏡面状金属光沢を維持するものである。しかしながら必要に応じて、中間層と装飾層の間に、一部分、着色剤を有する印刷インキ層を設けてもよい。また中間層と装飾層の間以外の部分、例えば、アクリル系樹脂フィルム of 最表層上、アクリル系樹脂フィルムと中間層の間、装飾層と支持基材層の間などの、全面もしくは一部分に、着色剤を有する印刷インキ層を設けても良い。

半硬化状態の硬化性樹脂で構成される中間層は、透明又は半透明の熱可塑性アクリル系樹脂フィルム上に硬化性樹脂を印刷又は塗工する工程と、得られる塗工膜を50℃以下の温度で半硬化させる工程と、により形成することができる。例えば、半硬化させる工程では、40～50℃で、3～4日間維持することが好ましい。印刷又は塗工方式は、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の印刷方式、グラビアコーター、グラビアリバースコーター、フレキソコーター、ブランケットコーター、ロールコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、キスタッチコーター、キスタッチリバースコーター及びコンマコーター、コンマリリバースコーター、マイクログラビアコーター等の塗工方式を用いることができる。

（装飾層）

本発明の成形用積層シートの装飾層は、前記した半硬化状態の硬化性樹脂で構成される中間層上に、金属薄膜細片を結着樹脂ワニス中に分散した高輝性インキ

を印刷又は塗工することによって形成する。高輝性インキとしては、グラビアインキ、スクリーンインキ等が挙げられるが、金属薄膜細片を均一かつ平行に配向させるためにグラビアインキであることが好ましい。金属薄膜細片のインキ中の不揮発分に対する含有量は10～60質量%、好ましくは20～45質量%、の範囲である。通常メタリックインキには金属粉が使用されるが、金属薄膜細片を使用した場合は、該インキを印刷又は塗布した際に金属薄膜細片が被塗物表面に対して平行方向に配向する結果、従来の金属粉では得られない高輝度の鏡面状金属光沢が得られる。

装飾層に使用する高輝性インキに用いられる金属薄膜細片の金属としては、アルミニウム、金、銀、銅、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロム、ステンレス等を使用することができる。一種のみを用いてもよく、二種以上を混合して用いても良い。金属を薄膜にする方法としては、アルミニウムのように融点の低い金属の場合は蒸着、金、銀、銅など展性を有する場合は展延、融点が高く展性も持たない金属の場合は、スパッタリング等を挙げることができる。これらの中でも、蒸着金属薄膜から得た金属薄膜細片が好ましく用いられる。金属薄膜の厚さは、0.01～0.1 μm が好ましく、さらに好ましくは0.02～0.08 μm 、より好ましくは0.02～0.045 μm 、である。インキ中に分散させる金属薄膜細片の粒径は、5～25 μm が好ましく、さらに好ましくは10～15 μm である。粒径が5 μm 未満の場合は、塗膜の輝度が不十分となり、25 μm を超えると金属薄膜細片が配向しにくくなるので輝度が低下するほか、インキをグラビア方式あるいはスクリーン印刷方式で印刷又は塗布する場合に、版の目詰まりの原因となる。なお金属薄膜細片の粒径は、コールターカウンター法、顕微鏡観察法、レーザー回析法等によって測定することができ、また薄膜細片の平面部分の平均の大きさを粒径とする。

以下に金属薄膜細片の作成方法を、特に好ましい蒸着法を例として説明する。金属を蒸着する支持体フィルムには、ポリオレフィンフィルムやポリエステルフィルムなどを使用することができる。まず支持体フィルム上に塗布によって剥離層を設けた後、剥離層上に所定の厚さになるよう金属を蒸着する。蒸着膜面には、酸化を防ぐためトップコート層を塗布する。剥離層およびトップコート層形成用

のコーティング剤は同一のものを使用することができる。

剥離層、あるいはトップコート層に使用する樹脂は、特に限定されない。具体的にはたとえば、セルロース誘導体、アクリル樹脂、ビニル系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、EVA樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化EVA樹脂、石油系樹脂等を挙げることができる。また前記樹脂の溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル等を使用することができる。

上記金属蒸着フィルムを、剥離層およびトップコート層を溶解する溶剤中に浸漬して攪拌し、金属蒸着膜を支持体フィルムから剥離した後、さらに攪拌して金属薄膜細片の粒径を約5～25 μm 、好ましくは10～15 μm 、とし、濾別、乾燥する。溶剤は、剥離層あるいはトップコート層に使用する樹脂を溶解するものであること以外に、特に限定はない。金属薄膜をスパッタリングで作成した場合も、上記と同様の方法で金属薄膜細片とすることができる。金属箔を用いる場合は、溶剤中でそのまま攪拌機で所定の大きさに粉砕すればよい。

金属薄膜細片は、インキ中における分散性を高めるために表面処理するのが好ましい。表面処理剤としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸等の有機脂肪酸、メチルシリルイソシアネート、ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、エチルセルロース等のセルロース誘導体が挙げられる。

装飾層に使用される結着樹脂は、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等に通常使われているものを用いることができる。具体的には例えば、塗料用アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニルー酢ビ樹脂、エチレンー酢ビ樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、エチレンーアクリル樹脂、あるいは塗料用ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、石油系樹脂、セル

ロース誘導体樹脂等が好ましく用いられる。また、これらの樹脂にカルボキシル基、燐酸基、スルホン酸基、アミノ基、四級アンモニウム塩基などの極性基を化学的に結合させたものを使用、または併用してもよい。

装飾層に使用する高輝性インキには、必要に応じて、意匠性、延伸性を阻害しない限り、インキ中に消泡、沈降防止、顔料分散、流動性改質、ブロッキング防止、帯電防止、酸化防止、光安定性、紫外線吸収、内部架橋等を目的として、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等を使用されている各種添加剤を使用することができる。このような添加剤としては、着色用顔料、染料、ワックス、可塑剤、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、キレート化剤、ポリイソシアネート等を挙げることができる。

装飾層の膜厚は任意により決定する事ができるが、好ましくは0.05～3 μm 、より好ましくは0.5～2 μm 、さらに好ましくは1～2 μm 、である。

装飾層に使用する高輝性インキは溶剤系のインキであって、そこに用いられる溶剤は、従来のグラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキ、あるいは塗料等に使われている公知慣用の溶剤を使用することができる。具体的には例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル等を挙げることができる。

本発明の成形用積層シートの装飾層に使用する高輝性インキに、金属光沢を発現させるために配合する金属薄膜細片の粒径は5～25 μm の大きさが好ましく、より好ましくは10～15 μm である。ロールミル等の練肉を行った場合は金属薄膜細片が微粒子化してしまい、金属光沢が極端に低下する。したがって、本発明においては練肉を行わず、単に前記した結着樹脂、金属薄膜細片及び溶剤からなる上記配合原料をミキサーで混合してインキとする。

(支持基材層)

本発明の成形用積層シートは、装飾層の裏面に熱可塑性樹脂で構成される支持

基材層を設けても良い。

支持基材層としては、真空成形等の熱による成形工程を行うため、熱可塑性樹脂を主体とするシートが用いられる。また、得られた成形用積層シートを真空成形等したのち、射出成形に用いる場合には、射出成形する樹脂との接着性を有する熱可塑性樹脂基材シートを選択することが好ましい。

これらの理由から、支持樹脂層としては、例えば、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリル／アクリルゴム／スチレン（AAS）樹脂、アクリロニトリル／エチレンゴム／スチレン（AES）樹脂、ポリエチレン（PE）系樹脂、ポリプロピレン（PP）系樹脂、塩ビ系（PVC）系樹脂等の汎用樹脂、並びに、オレフィン系エラストマー（TPO）、塩ビ系エラストマー（TPVC）、スチレン系エラストマー（SBC）、ウレタン系エラストマー（TPU）、ポリエステル系エラストマー（TPEE）、ポリアミド系エラストマー（TPAE）等の熱可塑性エラストマー（TPE）等を用いることができる。また、これらの素材は単独で用いてもよく、2種以上の素材を混合（ブレンド）して用いてもよく、特性の異なる素材を共押出しした積層シートとして用いてもよい。また支持樹脂層は複数の層から構成されてもよい。

（接着剤層）

印刷又は塗工された装飾層にさらに前記した各種の樹脂シートから選ばれた支持基材層を積層する方法は、図2に示されるような装飾層3と支持基材層6の界面に接着剤層5として接着剤を介する方法でも、介さない方法でもよい。接着剤としては、ドライラミネート接着剤、ウェットラミネート接着剤、ヒートシール接着剤、ホットメルト接着剤等が好ましく用いられる。また、特別の接着剤層を用いない熱ラミネートでもよい。この場合は装飾層の結着樹脂に常温から60℃程度で接着性を有する樹脂を用いればよい。

また、接着剤層に代えて、粘着剤層を設けることもできる。粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、ポリアルキルシリコン系、ウレタン系、ポリエステル系等が好ましく用いられる。

（印刷又は塗工方式）

本発明の成形用積層シートの装飾層、接着剤の印刷又は塗工方式は、グラビア

印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の印刷方式、グラビアコーター、グラビアリバースコーター、フレキソコーター、ブランケットコーター、ロールコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、キスタッチコーター、キスタッチリバースコーター及びコンマコーター、コンマリバースコーター、マイクログラビアコーター等の塗工方式を用いることができる。

(その他)

本発明の成形用積層シートでは、成形の際の表面層側（アクリル系樹脂フィルム層の表面側）に、意匠性、耐摩擦性、耐擦傷性、耐候性、耐汚染性、耐水性、耐薬品性及び耐熱性等の性能を付与するために、透明、半透明若しくは着色クリアのトップコート層を1層以上設けることができる。トップコート剤としては成形用積層シートの延伸性を阻害しない限り、ラッカータイプ、イソシアネート又はエポキシ等による架橋タイプ、UV架橋タイプ又はEB架橋タイプが好ましく用いられる。

本発明の成形用積層シートは各種成形法の表面層として用いることができる。例を挙げると、透明又は半透明の熱可塑性アクリル系樹脂フィルムを表面側にして成形用積層シートを配置し、熱成形により三次元形状を有する予備成形体とした後、射出成形金型内にインサートし、射出樹脂と一体化するインサート射出成形法で成形することができる。更には、射出成形金型にシート状で挿入し、金型内で射出樹脂と一体化するインモールド射出成形法で成形することもできる。本発明の成形用積層シートの優れた延伸性により、延伸度合いの大きい箇所も意匠性、即ち鏡面状金属光沢を保つことができる。

本発明においては、延伸性を、耐割れ性の観点から、成形後シートの外観上の割れを判断基準として、次の様に定義する。成形用積層シートを構成する材料の軟化点よりも高い温度（例えば、シート温度：100～170℃程度）で成形加工を行う。この後、成形用積層シートの厚さを測定し、成形加工前の厚さに対して1/2の厚さを有する部分（面積が2倍となる部分であって、200%延伸部と称する）に、割れを生じているかどうかを目視判定し、割れを生じているものを（×）、生じていないものを（○）、目視では割れを判定できないが200～500倍の顕微鏡で観察した場合に微小な割れが認められるものを（△）とする。

本発明の成形用積層シートの延伸性は、200%延伸時に於いて、シートが、外観上割れを生じない（○～△）の状態を合格とする。同様に、延伸後、厚さで1/1.3倍、すなわち面積が1.3倍となる部分を130%延伸部、厚さで1/1.5倍、すなわち面積が1.5倍となる部分を150%延伸部として、光沢を測定し、割れについて目視判定をした。

本発明に於いては、延伸されたシートの高輝性の変化を、光沢計：mirror-TRI-gloss（BYK Gardner社製）を用い、透明又は半透明熱可塑性アクリル系樹脂フィルムから、20°/20°の条件で測定した表面光沢値の変化率で定義する。

表面光沢値の変化率＝（非延伸部の光沢値－延伸部の光沢値）÷（非延伸部の光沢値）×100（%）と定義する。

なお本発明では、130%延伸、150%延伸、200%延伸のそれぞれにおいて、光沢の変化率が、30%以下のシート、好ましくは25%以下のシートを好ましいものとする。

成形加工は、天面が1辺5cmの正方形、底面が1辺7cmの正方形、稜が2cmの台形状の試験用金型を用い、該天面部分が130%、150%及び200%延伸するようにシート保持位置を変化させ、シート温度155℃、金型温度60～80℃の条件の真空成形法で行った。

実施例

以下に、実施例をもって、本発明を具体的に説明するが、これらに何ら制限されるものではない。実施例中の、部および%は、質量部、質量%を表す。

（1）アルミニウム薄膜細片

ニトロセルロース（HIG 7）を、酢酸エチル：イソプロピルアルコール＝6：4の混合溶剤に溶解して6%溶液とした。該溶液を、スクリーン線数175線/インチ、セル深度25μmのグラビア版でポリエステルフィルム上に塗布して剥離層を形成した。十分乾燥した後、剥離層上に厚さが0.04μmとなるようにアルミニウムを蒸着し、蒸着膜面に、剥離層に使用したのと同じニトロセルロース溶液を、剥離層の場合と同じ条件で塗布し、トップコート層を形成した。

上記蒸着フィルムを、酢酸エチル：イソプロピルアルコール＝6：4の混合溶剤中に浸漬してポリエステルフィルムからアルミニウム蒸着膜を剥離したのち、大きさが約150 μ mとなるよう攪拌機でアルミニウム蒸着膜を粉碎し、アルミニウム薄膜細片を調製した。

(2) アルミニウム薄膜細片スラリー

アルミニウム薄膜細片	10部
酢酸エチル	35部
メチルエチルケトン	30部
イソプロピルアルコール	30部

上記を混合し攪拌しながら、下記組成のニトロセルローズ溶液5部を加えた。

ニトロセルローズ (HIG1/4)	25%
酢酸エチル：イソプロピルアルコール＝6：4混合溶剤	75%

上記混合物を、温度を35℃以下に保ちながら、ターボミキサーを使用して、アルミニウム薄膜細片の大きさが5～25 μ mになるまで攪拌し、アルミニウム薄膜細片スラリー（不揮発分10%）を調製した。

(3) 中間層

以下に、中間層に用いる水酸基含有アクリル樹脂の合成例を示す。重量平均分子量はGPC測定結果のポリスチレン換算値を示す。固形分はアルミ皿に試料1gを採り、トルエンにて薄く均一に広げた後風乾し、更に108℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥し、乾燥後の質量より算出した。水酸基価は、モノマー仕込み組成よりKOH中和量として算出し、ポリマーTgはDSCにより、酸価は0.05mol・dm⁻³水酸化カリウム－トルエン溶液滴定法により測定した。

(水酸基含有アクリル系樹脂の合成例1)

温度調節器、窒素導入管、滴下装置（2基）、攪拌装置を備え付けた反応容器に酢酸ブチル850部、パーブチルZ（商品名、日本油脂株式会社製、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、パーブチルは前記会社の登録商標である。）1部を仕込み、窒素置換後、110℃まで1.5時間かけて昇温した。

別途、メチルメタクリレート660部、 α -ブチルメタクリレート150部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート190部をよく混合した溶液（以下モノマ

一溶液と表記)と酢酸イソブチル200部、パーブチルO(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート)9部、パーブチルZ(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート)2部をよく混合した溶液(以下、触媒溶液と表記)、それぞれを滴下装置に仕込み、直ちに窒素置換した。

窒素雰囲気下で反応容器内に前述のモノマー溶液と触媒溶液を反応温度の急激な上昇がないように監視しつつ、5時間かけて滴下した。滴下終了後、約15時間攪拌を続けた結果、固形分含有率60%の樹脂組成物(O-1)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は100,000、固形分の水酸基価は79、T_gは95℃であった。

(水酸基含有アクリル系樹脂の合成例2)

温度調節器、窒素導入管、滴下装置(2基)、攪拌装置を備え付けた反応容器に酢酸ブチル850部、パーブチルZ(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート)1部を仕込み、窒素置換後、攪拌しながら110℃まで1.5時間かけて昇温した。

別途、メチルメタクリレート650部、*n*-ブチルメタクリレート100部、2-エチルヘキシルメタクリレート40部、2-ヒドロキシエチルアクリレート165部、メタクリル酸アリル40部、メタクリル酸5部をよく混合した溶液(以下モノマー溶液と表記)と酢酸イソブチル200部、パーブチルO(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート)11部、パーブチルZ(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート)2部をよく混合した溶液(以下、触媒溶液と表記)、それぞれを滴下装置に仕込み、直ちに窒素置換した。

窒素雰囲気下で反応容器内に前述のモノマー溶液と触媒溶液を反応温度の急激な上昇がないように監視しつつ、5時間かけて滴下した。滴下終了後、約15時間攪拌を続けた結果、固形分含有率51%の樹脂組成物(O-2)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は16,800、固形分の水酸基価は72、T_gは72℃であった。

(水酸基含有アクリル系樹脂の合成例3)

温度調節器、窒素導入管、滴下装置(2基)、攪拌装置を備え付けた反応容器に酢酸イソブチル800部、パーブチルZ(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート)1部を仕込み、窒素置換後、110℃まで1時間かけて昇温した。

別途、メチルメタクリレート600部、*n*-ブチルメタクリレート100部、プラクセルFM-1(商品名、ダイセル化学製、ラクトン変性メタクリレート、なおプラクセルは前記会社の登録商標である。)295部、メタクリル酸5部をよく混合した溶液(以下モノマー溶液と表記)と酢酸ブチル185部、パーブチルO(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート)10部、パーブチルZ(商品名、日本油脂株式会社製、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート)2部をよく混合した溶液(以下、触媒溶液と表記)、それぞれを滴下装置に仕込み、直ちに窒素置換した。

窒素雰囲気下で反応容器内に前述のモノマー溶液と触媒溶液を反応温度の急激な上昇がないように監視しつつ、4時間かけて滴下した。滴下終了後、約16時間攪拌を続けた結果、固形分含有率52%の樹脂組成物(O-3)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は115,000、固形分の水酸基価は68、*T_g*は55℃であった。

(ポリイソシアネート化合物)

「BURNOCK DN-980」(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製、イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート、数平均分子量800、不揮発分75%(溶剤:酢酸エチル)、官能基数3、NCO濃度15%、BURNOCKは前記会社の登録商標である。)をポリイソシアネート化合物(N-1)とする。

「BURNOCK DN-981」(商品名、大日本インキ化学工業株式会社製、イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート、数平均分子量約1000、不揮発分75%(溶剤:酢酸エチル)、官能基数3、NCO濃度13~14%)をポリイソシアネート化合物(N-2)とする。

上記水酸基含有アクリル系樹脂(O-1~3)と、ポリイソシアネート化合物(N-1~2)を所定の割合で配合、混合し、中間層用溶液を調製した。

(4) インキ

(インキ調製例)

アルミニウム薄膜細片スラリー (不揮発分 10%)	30部
結着樹脂 カルボン酸含有塩ビ酢ビ樹脂 (UCC社製「ビニライト VMCH」) ウレタン樹脂 (荒川化学製「ポリウレタン 2593」不揮発分 32%)	3部 8部
酢酸エチル	23部
メチルエチルケトン	26部
イソプロパノール	10部

上記を混合し、不揮発分中のアルミニウム薄膜細片濃度 35 質量%であるインキ B-1 を調製した。

(5) 接着剤

(接着剤調製例)

主剤として、芳香族ポリエーテルウレタン樹脂(ディックドライ AS-106A、大日本インキ化学工業社製、ディックドライは前記会社の登録商標である。) 100部及び硬化剤として、エポキシ(LR-100:大日本インキ化学工業社製) 10部からなる 2液型接着剤 D-1 を得た。

熱可塑性アクリル系樹脂フィルムとして、透明で表面光沢値が 150(60° / 60°)、厚さ 100 μm のゴム変性 PMMA フィルム (以下、フィルム A)、および、支持基材層として、グレー、不透明で厚さ 300 μm の ABS フィルム (以下、フィルム C) を用いた。

(実施例 1~8、比較例 1)

層構成を、フィルム A / 中間層 / インキ B-1 / 接着剤 D-1 / フィルム C とした。中間層は表 1 に示した割合で配合、混合された溶液をマイクログラビアコーターにて乾燥膜厚 2.0 μm になるようにフィルム A に塗工し、40℃で3日間エージングした。その後インキ B-1 はグラビアコーターにて乾燥膜厚 2.0 μm に塗工し乾燥した。接着剤 D-1 はグラビアコーターにて、塗布量 5.0 g/m^2 に塗工し、直ちにフィルム C と貼合し、得られた成形用積層シートを 40℃

で3日間エージングした。その後、真空成形法にて成形加工した。中間層の反応率は、フィルムA上に、表1に示した割合で配合、混合された溶液を乾燥膜厚2.0 μm に塗工し40℃で3日間エージングした後、赤外線分光光度計で測定した。

成形加工は、天面が1辺5 cmの正方形、底面が1辺7 cmの正方形、稜が2 cmの台形状の試験用金型を用い、該天面部分が130%、150%及び200%延伸するようにシート保持位置を変化させ、シート温度155℃、金型温度60～80℃の条件の真空成形法で行った。

表 1

	O	O の T _g (°C)	N	N/O 比	酢酸エチル
実施例 1	(O-1) 100	95°C	(N-1) 11.8	0.3	200
実施例 2	(O-1) 100	95°C	(N-1) 19.7	0.5	200
実施例 3	(O-1) 100	95°C	(N-2) 21.9	0.5	200
実施例 4	(O-2) 100	72°C	(N-1) 18.0	0.5	200
実施例 5	(O-1) 100	95°C	(N-1) 31.5	0.8	200
実施例 6	(O-1) 100	95°C	(N-1) 39.4	1.0	200
実施例 7	(O-3) 100	55°C	(N-1) 17.0	0.5	200
実施例 8	(O-1) 100	95°C	(N-1) 2.0	0.05	200
比較例 1	(O-1) 100	95°C	(なし)	0.0	200

表 1 で、略号は以下を示す。O : 水酸基含有アクリル系樹脂、N : ポリイソシアネート、N/O 比 : ポリイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル系樹脂の官能基のモル比。

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
反応率(%)		7 8	7 3	7 3	7 0
成形前光沢		2 9 0	3 0 0	3 1 0	3 3 0
1 3 0 %	光沢	2 5 0	2 7 0	2 8 0	2 9 0
延伸成形後	変化率	1 4 %	1 0 %	1 0 %	1 2 %
	割れ	○	○	○	○
1 5 0 %	光沢	2 3 0	2 6 0	2 7 0	2 7 5
延伸成形後	変化率	2 1 %	1 3 %	1 3 %	1 7 %
	割れ	○	○	○	○
2 0 0 %	光沢	2 2 0	2 5 0	2 5 5	2 6 0
延伸成形後	変化率	2 4 %	1 7 %	1 8 %	2 1 %
	割れ	○	○	○	○

表 3

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1
反応率(%)		65	60	72	80	—
成形前光沢		380	400	350	200	150
130% 延伸成形後	光沢	340	365	320	165	110
	変化率	10%	9%	9%	17%	27%
	割れ	○	○	○	○	○
150% 延伸成形後	光沢	330	350	310	150	95
	変化率	13%	12%	11%	25%	37%
	割れ	○	△	△	○	○
200% 延伸成形後	光沢	320	345	300	140	80
	変化率	15%	14%	14%	30%	47%
	割れ	△	△	△	○	○

(実施例 9～12)

層構成を、フィルム A／中間層／インキ B-1／接着剤 D-1／フィルム C とした。中間層は実施例 2 に示した割合で配合、混合された溶液をマイクログラビアコーターにて乾燥膜厚を表 2 に示す厚さに塗工した他は、実施例 1 と同様にして、積層シートを得た。その後、真空成形法にて実施例 1 と同様の成形加工を施した。

表 4

	中間層 膜厚(μm)	成形前 光沢	200%延伸		
			光沢	変化率(%)	割れ
実施例 9	0.5	250	190	24	○
実施例 10	4.0	340	300	12	○
実施例 11	0.05	200	160	20	○
実施例 12	10.0	350	320	9	△

産業上の利用の可能性

本発明の成形用積層シートは、初期、良好な鏡面状金属光沢を有し、真空成形等による成形時に必要な延伸性を有し、かつ光沢の低下が少なく良好な鏡面状金属光沢を保つことができる。

さらに詳しく述べると、本発明により、初期、良好な鏡面状金属光沢を有し、成形時に必要な延伸性、すなわち、加熱真空成形法による延伸に対し、耐割れ性を有し、かつ成形後も良好な鏡面状金属光沢を有する意匠性を与え、後硬化工程不要で十分な表面硬度を得ることのできる成形用積層シートを提供することができる。

請求の範囲

1. 透明および半透明のどちらかである熱可塑性アクリル系樹脂フィルム層、水酸基含有アクリル系樹脂とポリイソシアネート化合物を含有する硬化性樹脂の半硬化状態の硬化物で構成される中間層、及び、金属薄膜細片と結着樹脂を含有し鏡面状金属光沢を有する装飾層、がこの順に積層されたことを特徴とする成形用積層シート。
2. 前記硬化性樹脂が、ガラス転移温度70～120℃、水酸基価10～100及び重量平均分子量10,000～200,000を有する水酸基含有アクリル系樹脂とポリイソシアネート化合物とを、水酸基含有アクリル系樹脂中の水酸基1当量当たりポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基0.1～1.0当量となる割合で、含有する硬化性樹脂であり、前記半硬化状態の硬化物が残存する未反応の水酸基及びイソシアネート基を含有する、請求項1に記載の成形用積層シート。
3. 前記装飾層が金属薄膜細片と結着樹脂を含有するグラビアインキの乾燥皮膜で構成された装飾層である、請求項1に記載の成形用積層シート。
4. 前記装飾層の、中間層が設けられた面の逆側である裏面に、熱可塑性樹脂で構成される支持基材層が設けられた、請求項1に記載の成形用積層シート。
5. 前記半硬化状態が、赤外線分光光度計での測定において、水酸基含有アクリル系樹脂中の水酸基とイソシアネート化合物中のイソシアネート基との反応に於けるイソシアネート基の反応率が50～80%である状態である、請求項1に記載の成形用積層シート。
6. 前記アクリル系樹脂フィルムは、軟化点が60～300℃の範囲である、請

求項 1 に記載の成形用積層シート。

7. 水酸基含有アクリル系樹脂において水酸基価が 40～100 である、請求項 2 に記載の成形用積層シート。

8. 前記ポリイソシアネート化合物が、1 分子中にイソシアネート基を平均 2 個以上有し、且つ数平均分子量が 10,000 以下である、請求項 1 に記載の成形用積層シート。

9. 前記中間層の厚みが 0.1～10 μm である、請求項 1 に記載の成形用積層シート。

10. 装飾層において、インキ中の不揮発分に対する金属薄膜細片の含有量は 10～60 質量%である、請求項 1 に記載の成形用積層シート。

11. 前記金属薄膜細片が蒸着金属薄膜から得られる細片であり、アルミニウム、金、銀、銅、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロム、ステンレスからなる群から選択される少なくとも一種である、請求項 1 に記載の成形用積層シート。

12. 前記金属薄膜細片の厚さが、0.01～0.1 μm であり、細片の粒径が、5～25 μm である、請求項 1 に記載の成形用積層シート。

13. 前記装飾層の膜厚が、0.05～3 μm である、請求項 1 に記載の成形用積層シート。

14. 透明および半透明のどちらかである熱可塑性アクリル系樹脂フィルムの上に、水酸基含有アクリル系樹脂とポリイソシアネート化合物を含有する硬化性樹脂を塗工する第 1 工程と、第 1 工程で得られる塗工膜を 50℃以下の温度で半

硬化させることにより半硬化状態の中間層を形成する第2工程と、第2工程で得られる半硬化状態の中間層の上に金属薄膜細片と結着樹脂を含有するグラビアインキを印刷して、鏡面状金属光沢を有する装飾層を形成する第3工程と、を有することを特徴とする成形用積層シートの製造方法。

1/1

図 1

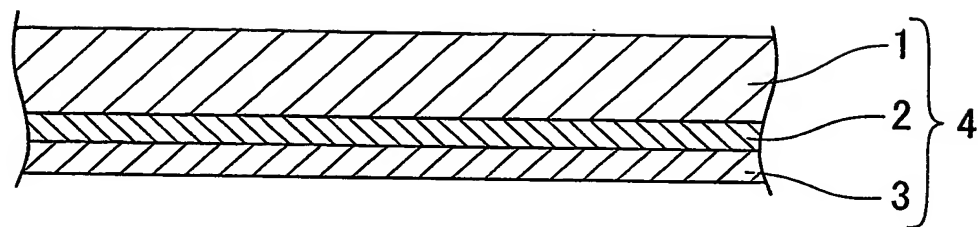
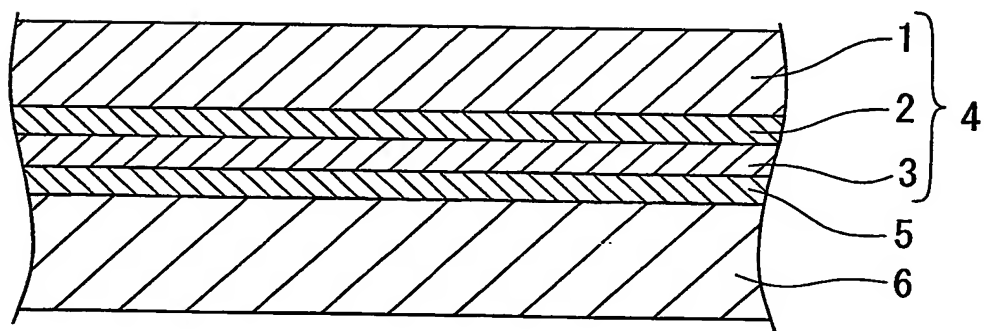


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-136636 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims; Par. Nos. [0010] to [0017] (Family: none)	1-14
A	JP 2002-187238 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 02 July, 2002 (02.07.02), Claims; Par. Nos. [0011] to [0014] (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 October, 2004 (14.10.04)Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011034

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1997/43119 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 20 November, 1997 (20.11.97), Claims; page 3, lines 1 to 10; page 4, line 15 to page 5, lines 9, 10 to page 6, line 10 & AU 9727885 A & CN 1222881 A & KR 2000-10887 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B32B27/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-136636 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003.05.14, 特許請求の範囲, 【0010】 - 【0017】 欄 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-187238 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002.07.02, 特許請求の範囲, 【0011】 - 【0014】 欄 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 1997/43119 A1 (東洋鋼板株式会社) 1997.11.20, 特許請求の範囲; 第3頁第1行目 - 第10行目, 第4頁第15行目 - 第5頁第9行目, 第5頁第10行目 - 第6頁第10行目 & AU 9727885 A & CN 1222881 A & KR 2000-10887 A	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.10.2004

国際調査報告の発送日 02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深草 祐一

4S

9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3430